

# Verfahren zur Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosidcarbonsäure-Salzen

## Gebiet der Erfindung

Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der oberflächenaktiven Verbindungen und betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von speziellen Aniontensiden, welche sich durch einen verminderten Gehalt an organischen Chlorverbindungen auszeichnen.

## Stand der Technik

Carboxylierungsprodukte von Alk(en)yloligoglykosiden stellen anionische Tenside dar, die gegenüber den nicht-derivatisierten Homologen über verbesserte Eigenschaften im Bereich der Schaumbildung, Viskosität und Sensorik verfügen. Üblicherweise erfolgt ihre Herstellung durch Umsetzung der Glykoside mit Halogencarbonsäuresalzen, speziell Natriumchloracetat in wässriger Lösung. In Abhängigkeit der Menge des eingesetzten Alkylierungsmittels werden einige oder alle der zur Verfügung stehenden Hydroxylgruppen umgesetzt. Da diese Reaktion in der Regel einen Überschuss des Alkylierungsmittels erfordert, finden sich in den Endprodukten stets noch Spuren organischer Chlorverbindungen, die bezogen beispielsweise auf Monochloracetat bis zu 2.000 ppm und auf das im Monochloracetat als Verunreinigung enthaltene Dichloracetat bis zu 500 ppm betragen können.

Für eine Anwendung insbesondere im Kosmetikbereich sind solche Mengen an Organochlorverbindungen nicht akzeptabel, da sie Hautirritationen verursachen können oder in sonstiger Weise aus physiologischen Gründen unerwünscht sind.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat somit darin bestanden, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Alk(en)yloligoglykosidcarbonsäure-Salzen zur Verfügung zu stellen, welches Produkte liefert, deren Gehalt an Organochlorverbindungen unter 35 ppm und vorzugsweise unter 10 ppm liegt.

### Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein neues Verfahren zur Herstellung von wässrigen Pasten von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosidcarbonsäure-Salzen mit verminderterem Gehalt an organischen Chlorverbindungen, welches sich dadurch auszeichnet, dass man die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside in an sich bekannter Weise mit Halogencarbonsäuren oder deren Salzen umsetzt und die Reaktionsprodukte bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 120 °C einer alkalischen Nachbehandlung unterwirft.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch alkalische Nachbehandlung der Pasten der Gehalt an organischen Chlorverbindungen in Summe mindestens unter 35 ppm, in der Regel sogar unter 10 ppm gesenkt werden kann.

### Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

Alkyl- und Alkenyloligoglykoside, die als eine der beiden Ausgangsstoffe für die Herstellung der Carbonsäuresalze in Frage kommen, stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die der Formel (I) folgen,



in der  $R^1$  für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $G$  für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und  $p$  für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl  $p$  in der allgemeinen Formel (I) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während  $p$  in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muss und hier vor allem die Werte  $p = 1$  bis 6 annehmen kann, ist der Wert  $p$  für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad  $p$  von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R<sup>1</sup> kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxsynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auf trennung von technischem C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C<sub>12</sub>-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer C<sub>9/11</sub>-Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R<sup>1</sup> kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem C<sub>12/14</sub>-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 1,8.

### Halogencarbonsäuren

Zur Einführung der Carboxylfunktionen in die Glykoside werden Halogencarbonsäuren oder deren Salze eingesetzt, die vorzugsweise der Formel (II) folgen,



in der n für Zahlen von 1 bis 5 und X für Wasserstoff oder ein Alkalimetall, vorzugsweise Natrium oder Kalium steht. Insbesondere werden Chloressigsäure oder deren Natriumsalz verwendet.

### Durchführung des Verfahrens

Die Carboxylierung der Alk(en)oligoglykoside kann in an sich bekannter Weise, d.h. durch direkte Umsetzung der Reaktionspartner bei erhöhter Temperatur in wässriger Lösung durchgeführt werden. Dabei setzt man die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und die Halogencarbonsäuren bzw. deren Salze typischerweise im Molverhältnis 1 : 0,9 bis 1 : 5, vorzugsweise 1 : 1,05 bis 1 : 3 und insbesondere 1 : 1,2 bis 1 : 2 ein. Der Überschuss an Halogencarbonsäuren richtet sich dabei in erster Linie nach der Anzahl der Carboxylfunktionen, die auf diese Weise in das Molekül eingeführt werden sollen. Auf diese Weise werden wässrige Pasten von

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosidcarbonsäure-Salzen einsetzt, die einen Feststoffgehalt von 30 bis 60 und insbesondere 40 bis 50 Gew.-% sowie Gehalte an organischen Chlorverbindungen von bis zu 2.500 ppm aufweisen. Zu deren Abbau werden die Pasten einer alkalischen Nachbehandlung unterworfen, d.h. durch Zugabe von wässrigen Alkaliverbindungen, vorzugsweise Natron- oder Kalilauge auf einen pH-Wert von 10 bis 14 und vorzugsweise 11 bis 13 eingestellt. Überraschend hat sich erwiesen, dass die Glykosidcarbonsäure-Salze unter diesen Bedingungen keine Hydrolyse erleiden. Als besonders vorteilhaft hat sich eine Nachbehandlung - gegebenenfalls unter (autogenem) Druck – bei einer Temperatur von 60 bis 110°C, und insbesondere 70 bis 90 °C erwiesen. Weiterhin empfehlenswert ist es, die Nachbehandlung unter Ausschluss von Luftsauerstoff, also unter Inertgasabdeckung durchzuführen, um eine Verfärbung der Produkte zu verhindern. Die Reaktionszeit ergibt sich aus dem Zusammenwirken von pH-Wert und Temperatur und liegt typisch bei 2 bis 5 Stunden. Tatsächlich empfiehlt es sich, den Verlauf der Nachbehandlung durch Probennahme zu verfolgen und die Reaktion abzubrechen, sobald der Gehalt an Monochlorverbindungen unter 5 ppm und an Dichlorverbindungen unter 30 ppm gesunken ist.

## Beispiele

---

### Beispiel 1

In einem Rührbehälter wurden 550 g einer 50 Gew.-%igen wässrigen Paste eines C<sub>12/14</sub>-Kokosalkyloligoglucosidcarboxylats (Plantapon® LGC, Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) mit einem Restgehalt von 314 ppm Monochloracetat und 58 ppm Dichloracetat vorgelegt und mit 13,7 g wässriger 50 Gew.-%iger Natriumhydroxidlösung auf einen pH-Wert von 13,5 (gemessen in 10 Gew.-%iger Verdünnung) eingestellt. Anschließend wurde die Mischung unter einer Stickstoffabdeckung bei einer Temperatur von 90 bis 95 °C über einen Zeitraum von 3 h gerührt. Das gereinigte Produkt wurde als gellgelbe Flüssigkeit erhalten und wies nach der Behandlung noch einen Monochloracetatgehalt von weniger als 1 ppm und einer Dichloracetatgehalt von weniger als 5 ppm auf.

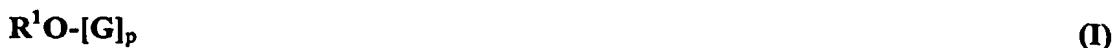
### Beispiel 2

In einem Rührbehälter wurden 550 g einer 50 Gew.-%igen wässrigen Paste eines C<sub>12/14</sub>-Kokosalkyloligoglucosidcarboxylats (Plantapon® LGC, Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) mit einem Restgehalt von 314 ppm Monochloracetat und 58 ppm Dichloracetat vorgelegt und mit 10,4 g wässriger 50 Gew.-%iger Kaliumhydroxidlösung auf einen pH-Wert von 13,5 (gemessen in 10 Gew.-%iger Verdünnung) eingestellt. Anschließend wurde die Mischung unter einer Stickstoffabdeckung bei einer Temperatur von 90 bis 95 °C über einen Zeitraum von 2,5 h gerührt. Das gereinigte Produkt wurde als gellgelbe Flüssigkeit erhalten und wies nach der Behandlung noch einen Monochloracetatgehalt von weniger als 1 ppm und einer Dichloracetatgehalt von weniger als 5 ppm auf.

## Patentansprüche

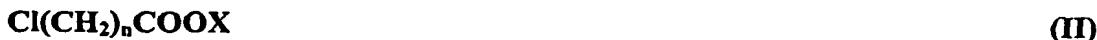
---

1. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Pasten von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosidcarbonsäure-Salzen mit verminderterem Gehalt an organischen Chlorverbindungen, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside in an sich bekannter Weise mit Halogencarbonsäuren oder deren Salzen umsetzt und die Reaktionsprodukte bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 120 °C einer alkalischen Nachbehandlung unterwirft.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass man Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (I) einsetzt,



in der  $R^1$  für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass man Alkylglucoside der Formel (I) einsetzt, in der  $R^1$  für einen Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, G für eine Glucoseeinheit und p für Zahlen von 1 bis 1,8 steht.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass man Halogencarbonsäuren oder deren Salze der Formel (II) einsetzt,



in der n für Zahlen von 1 bis 5 und X für Wasserstoff oder ein Alkalimetall steht.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass man als Alkylierungsmittel Chloressigsäure oder deren Natriumsalz einsetzt.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und die Halogencarbonsäuren bzw. deren Salze im Molverhältnis 1 : 0,9 bis 1 : 5 einsetzt.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass man wässrige Pasten von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosidcarbonsäure-Salzen einsetzt, die einen Feststoffgehalt von 30 bis 60 Gew.-% aufweisen.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die wässrigen Pasten durch Zugabe von wässrigen Alkaliverbindungen auf einen pH-Wert von 10 bis 14 einstellt.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die wässrigen Pasten bei einer Temperatur von 70 bis 90 °C nachbehandelt.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die wässrigen Pasten solange nachbehandelt, bis der Gehalt an Monochlorverbindungen unter 5 ppm und an Dichlorverbindungen unter 30 ppm gesunken ist.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/13920

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 7 C07H15/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02 090369 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH ; SCHMID KARL HEINZ (DE); BEHLER ANSGAR (DE) 14 November 2002 (2002-11-14) ----	
A	WO 97 42299 A (HENKEL CORP) 13 November 1997 (1997-11-13) -----	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search	Date of mailing of the International search report
29 March 2004	08/04/2004
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Bardilli, W

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/13920

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 02090369	A 14-11-2002	DE WO	10122255 C1 02090369 A2		07-11-2002 14-11-2002
WO 9742299	A 13-11-1997	AU BR CA EP JP KR WO US	2668297 A 9708918 A 2251376 A1 0904346 A1 2000509713 T 2000010805 A 9742299 A1 5908928 A		26-11-1997 03-08-1999 13-11-1997 31-03-1999 02-08-2000 25-02-2000 13-11-1997 01-06-1999

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 03/13920

## A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07H15/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 02 090369 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH ; SCHMID KARL HEINZ (DE); BEHLER ANSGAR (DE) 14. November 2002 (2002-11-14) ---	
A	WO 97 42299 A (HENKEL CORP) 13. November 1997 (1997-11-13) -----	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

29. März 2004

08/04/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bardill, W

**INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13920

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 02090369	A 14-11-2002	DE WO	10122255 C1 02090369 A2		07-11-2002 14-11-2002
WO 9742299	A 13-11-1997	AU BR CA EP JP KR WO US	2668297 A 9708918 A 2251376 A1 0904346 A1 2000509713 T 2000010805 A 9742299 A1 5908928 A		26-11-1997 03-08-1999 13-11-1997 31-03-1999 02-08-2000 25-02-2000 13-11-1997 01-06-1999